

5、

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-14222

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月18日

C 08 J 3/12
C 08 F 2/22

MBL Z

8115-4F
7107-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑮ 発明の名称 凹部を有する偏平状エマルション粒子およびその製造法

⑯ 特 願 昭63-162591

⑰ 出 願 昭63(1988)7月1日

⑱ 発 明 者 星 野 太 東京都北区赤羽台4丁目7番5号
⑱ 発 明 者 中 野 誠 神奈川県茅ヶ崎市南湖2丁目6番12号
⑱ 発 明 者 柳 原 壯 神奈川県茅ヶ崎市円蔵600番地9-408
⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

凹部を有する偏平状エマルション粒子および
その製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 偏平なビニル重合体のエマルション粒子であ
って、偏平面の少なくとも一方に凹部を有してお
り、その偏平面の直径 D が $0.1 \sim 5.0 \mu$ であり、
かつ粒子の厚さ d との比(D/d)が $1.5 \sim 5.0$ の範
囲にあることを特徴とする凹部を有する偏平状エ
マルション粒子。

(2) ビニル単量体(a)を乳化重合して得られる重
合体を種粒子とし、前記ビニル単量体(a)と同じ
または異なる組成のビニル単量体(b)を、20℃に
おける水との界面張力が 48 dyne/cm 以上である非
水溶性有機溶媒の存在下で乳化重合することを特
徴とする請求項1記載のエマルション粒子の製造
法。

(3) 単量体(a)と単量体(b)の重量比が、 $0.5 /$
 $99.5 \sim 50 / 50$ である請求項2記載の製造法。

(4) 非水溶性有機溶媒の量が種粒子と単量体(b)
の総量に対して $1 \sim 50$ 重量%であることを特徴と
する請求項2記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、塗料、紙コーティング、情報記録紙
等に用いられるコーティング剤の添加剤として有
用な凹部を有する偏平状エマルション粒子および
その製造法に関する。

(従来の技術)

近年、コーティング剤の添加剤として種々の粒
子状高分子体が検討されている。もっとも一般的
に使用されているものは、粒子径が $0.2 \sim 0.5 \mu$
の均一な密実型の乳化重合ポリスチレン粒子であ
る。例えば特開昭59-59741には、アニオン性界面
活性剤及び／又はノニオン性界面活性剤の存在下
に不飽和カルボン酸及びビニル単量体を共重合さ
せ、粒子の90%以上が $0.2 \sim 0.28 \mu$ の共重合体エ
マルションを製造し、紙被覆又は塗料等用途に使
用する例が例示されている。

本方法による有機顔料では、十分な隠蔽性、白色度及び光沢が得られず、多量に用いなければ実用上の利点が認められない。

近年、更に隠蔽性、白色度、及び光沢を向上させる目的から、上記の様な均一、密実型から小孔を有する有機材料が提案されている（アメリカ特許第3152280号）。即ち、芯物質として不飽和カルボン酸を少なくとも5%共重合させたポリマー分散液に、さやポリマーを形成するモノエチレン的不飽和さや単量体を少なくとも1種類を添加し、乳化重合したエマルジョンを水性障壁性塩基にて芯ポリマーを中和膨潤することによって微小空隙を形成する水性分散液の製造方法である。

本方法による有機顔料を塗料又は紙被覆用組成物に用いた場合、均一、密実型の有機顔料よりは隠蔽性、白色度及び光沢が改良されるものの、使用方法により、小孔が損なわれるという欠点がある。小孔が損なわれる原因としては、凍結による破壊、塗料配合に用いられるある種の溶剤による破壊、或いは加熱による破壊で、配合上、或いは

使用上、限定された形でしか使用できない。

一方、有機顔料としての偏平状粒子では、重合体を機械的に加熱圧縮することにより作製したポリエチレン偏平状粒子（粉体と工業、(9)、1986、p.33）等が従来知られているが、1 μ 以上で大きさのばらついたものしか得られず、用途に見合った粒子を効率よく正確に製造することは困難である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、上記の様な従来技術の問題を解決するものであり、塗料、紙コーティング剤及び情報記録紙等に用いた場合、光沢、平滑性、隠蔽力、白色度等の物性を満足すると同時に、配合時、或いは使用時の限定が少なく、安定して使用できるエマルジョン粒子の提供を目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、凹部を有する偏平状エマルジョン粒子が優れた有機顔料としての適正を有することを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、偏平なビニル重合体のエ

マルジョン粒子であって、偏平面の少なくとも一方に凹部を有しており、その偏平面の直径 D が0.1 \sim 5.0 μ であり、かつ粒子の厚さ d との比(D/d)が1.5 \sim 5.0の範囲にあることを特徴とする凹部を有する偏平状エマルジョン粒子、及びビニル単量体(a)を乳化重合して得られる重合体を種粒子とし、前記ビニル単量体(a)と同じまたは異なる組成のビニル単量体(b)を、20℃における水との界面張力が48dyne/cm以上である非水溶性有機溶媒の存在下で乳化重合することを特徴とする請求項1記載のエマルジョン粒子の製造法である。

この様な形状を有するエマルジョン粒子は、先ずビニル単量体(a)を乳化重合して重合体エマルジョンを製造し、次いでこのエマルジョン0.5 \sim 50重量部を種粒子として、単量体(a)と同じ又は異なる組成のビニル単量体(b)99.5 \sim 50重量部を、非水溶性有機溶剤と共に添加して乳化重合することにより得られる。

種粒子の製造に用いられるビニル単量体(a)としては、例えばメチレン、 α -メチルスチレン、

ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、(メタ)アクリルニトリル等のビニルシアン化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル化合物等を使用することができる。又、エマルジョンの安定性付与等のために、上記単量体とともに(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、スチレンスルホン酸ナトリウム等の不飽和スルホン酸塩類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、もしくは(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の官能性単量体を使用することができる。又、必要に応じて架橋性単量体を使用することもできる。このような架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロール

プロパントリメタクリレート等の重合性不飽和結合を一分子中に二つ以上有する単量体が挙げられる。架橋性単量体は上記ビニル単量体に対して、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下使用することができる。

単量体(a)は上記の各単量体をすべて含む概念である。

これらのビニル単量体は1種または2種以上使用できるが、2種以上用いるのが好ましい。

種粒子の製造に際し、重合の際に分子量調整剤として、1-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類を、単量体に対して0.05~5.0重量%、より好ましくは0.4~3.0重量%添加してもよい。

種粒子エマルジョンの製造は、通常の乳化重合法により行われる。用いられる界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエ

チレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤が単独に又は組合せて使用される。界面活性剤の使用量は特に限定されないが、通常、総単量体に対して0.1~10重量%程度である。

重合開始剤としては、通常の乳化重合に使用されているものであれば良く、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、等の過硫酸塩類、ベンゾイルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物類、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物類等である。必要に応じて還元剤と組合せて、レッドックス系開始剤として使用することもできる。種粒子エマルジョンを製造するには通常、前記の界面活性剤、重合開始剤の存在下に、各種の単量体(a)を一括、分割、或いは、連続的に滴下して重合を行う。その際、重合は窒素バージ下に重合温度20~90℃で行われる。

この様にして生成した種粒子0.5~50重量部に

対して、単量体(a)と同じ又は異なる組成の必要により架橋性単量体を含むビニル単量体(b)99.5~50重量部を引き続いて一括に、又は分割して、又は連続的に添加する。この際、有機溶剤は架橋性単量体を含むビニル単量体と混合して添加するか、或いは単独に一括して最初に添加するか、いずれかの方法が取られる。

このようにして単量体(a)及び単量体(b)から成る凹部を有する偏平状エマルジョン粒子が得られるが、単量体(a)と単量体(b)の重量比は0.5/99.5~50/50の範囲で重合が行われる。上記以外の範囲では凹部を有する偏平状粒子が得られない。

ビニル単量体(b)としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、(メタ)アクリルニトリル等のビニルシアン化合

物、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル化合物等が用いられる。

また、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、スチレスルホン酸ナトリウム等の不飽和スルホン酸塩類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、もしくは(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の官能性単量体を上記単量体と併用することもでき、この場合はエマルジョンに安定性が付与等される。官能性単量体を使用する場合は上記単量体に対して、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。官能性単量体を20重量%以上使用すると、二次粒子が生成しやすくなり、又、耐水性が低下してしまう。

また必要に応じて架橋性単量体を使用することができる。かかる架橋性単量体は、上記単量体と共重合可能な架橋性単量体、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレ

ート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の重合性不飽和結合を一分子中に二つ以上有する単量体が挙げられる。この際、添加する上記ビニル単量体に対して、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。架橋性単量体を使用することにより、耐ブロッキング性、耐熱性、耐溶剤性等が改良されるが、20重量%以上使用すると、重合が円滑に進行せず、多量の凝集物が生成してしまう。

ビニル単量体(b)は上記各単量体をすべて含む概念であり、その組合せは自由であるが、得られる重合体のガラス転移点温度は50℃以上が好ましく、より好ましくは70℃以上である。この様な意味から、スチレン、メタクリル酸メチルを単独に又は組合せて、用いることが好ましい。

また種粒子の製造のときと同様に、分子量調節剤として前述の連鎖移動剤を添加することもできる。

ここで、同時に添加される有機溶剤は、20℃における水との界面張力が48dyne/cm以上である必

要があり、この点から、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、i-オクタン、n-オクタン、n-デカン、及び1-クロロデカン等の(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類の中から少なくとも1種選択される。添加する有機溶剤の水との界面張力が48dyne/cm未満であると凹部を有する偏平状粒子にならず、球状粒子が生成しやすくなる。

以上の様にして選択された有機溶媒を種粒子と必要によって添加される架橋性単量体を含むビニル単量体(b)の総量に対して好ましくは1~50重量%、より好ましくは5~20%を重合時に添加する。1重量%未満添加した場合、球状粒子が生成し、一方、50重量%を超えると重合が進行しにくくなる。

この様にして得られた粒子の偏平面の直径Dは0.1~5.0μであり、且つ、粒子の厚さdとの比(D/d)が1.5~5.0の範囲にある。D及び(D/d)は、種粒子の粒子径及び単量体(b)の重量比によって決定される。例えば、単量体(b)を種粒子に対して多くすると、D及び(D/d)が大きくなる。

尚、粒子径が0.1μ以下では十分な隠蔽性、白濁度、光沢が得られない。一方、5.0μ以上の粒子は安定性が低下し、製造が困難となる。

この様にして得られたエマルション粒子から有機溶剤が除去される過程で本発明の凹部を有する偏平状エマルション粒子が生成する。有機溶剤はエマルションの乾燥過程で水と一緒に除去されるが、水蒸気蒸留を行えば、エマルションの状態のまま容易に除去することもできる。

本発明の偏平な粒子が製造されるのは、後述する実施例及び比較例から、有機溶剤は粒子の内部に局在しており、これが抜けることによるものと推測される。

(実施例)

以下、本発明の具体的な実施例について説明する。なお、部及び%は総て重量部及び重量%を示す。

実施例1

攪拌機、温度計、還流コンデンサー付のセバラブルフラスコに水250部、ラウリル硫酸ナトリウ

ム0.1部を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら70℃迄昇温する。内温を70℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム1.0部、又、分子量調整剤としてn-デシルメルカプタン0.05部をを添加し、溶解後、スチレン10部、アクリル酸0.3部の混合モノマーを仕込み、2時間反応させる。反応終了後、引き続いて、予め水200部、ラウリル硫酸ナトリウム1.5部にスチレン270部、メタクリル酸ノルマルブチル30部、アクリル酸9.0部、ジビニルベンゼン9.0部、n-ヘプタン45.0部を攪拌下に加えて作製しておいた単量体及び有機溶剤の混合乳化物を連続的に4時間かけて添加し、反応を行う。添加終了後、更に3時間の熟成を行う。

得られたエマルションは、不揮発分約40%、粘度40cps (BM型粘度計ローターNo.1、回転数60rpm、温度25℃)、pH 1.7であった。粒子は電子顕微鏡で測定したところ、第1図に示すように偏平面の直径Dが0.5μ、粒子厚さdが0.2μ、(D/d)が2.5の凹部を有する偏平状粒子であった。

実施例2~7

有機溶剤の種類及び量、単量体(a) / 単量体(b) 重量比、モノマー組成を変化させて表1に示す組成にて実施例1の方法で重合を行い、実施例2～7の凹部を有する偏平状エマルジョン粒子を得た。

比較例1

実施例1に示すビニル単量体組成と全く同一組成で重合を行って種粒子を作製し、引き続いて有機溶剤を全く混合していない以外は実施例1と全く同一組成の単量体乳化物を同一方法添加して重合を行った。

得られたエマルジョンは不揮発分約42%、粘度10 cps、pH 1.8であった。粒子は実施例1に見られる様な凹部を有する偏平状のものではなく、平均粒子径0.4 μ の球状粒子であった。

比較例2～3

実施例1において、添加する有機溶剤を20℃における水との界面張力が約35dyne/cmであるトルエンとした他は全く同一組成で同一方法にて重合を行った場合を比較例2、実施例1において比較

例1と同様に有機溶剤を添加しない状態で重合を完結させ、その後有機溶剤を添加して70℃、2時間攪拌を続けた場合を比較例3として、表-1に示す。

表-1

| | 原料 | 実施例 | | | | | | | 比較例 | | |
|---------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3* |
| 第一段反応 | ST | 10.0 | 5.0 | 5.0 | 2.0 | | 10.0 | | 10.0 | 10.0 | 2.0 |
| | MMA | | | | | 20.0 | | 10.0 | | | |
| | BMA | | | | 0.5 | 10.0 | | | | | 0.5 |
| | AAc | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.01 | 1.0 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.01 |
| | DVB | | | 0.03 | | | 0.1 | | | | |
| | NaLS | 0.1 | 0.05 | 0.05 | 0.01 | 0.2 | 0.1 | 0.05 | 0.1 | 0.1 | 0.01 |
| 第二段反応 | tDM | 0.05 | | 0.03 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.1 |
| | ST | 270.0 | 320.0 | 300.0 | 320.0 | | 300.0 | 270.0 | 270.0 | 270.0 | 320.0 |
| | MMA | | | | | 200.0 | | | | | |
| | AN | | | 20.0 | | 30.0 | | 30.0 | | | |
| | BMA | 30.0 | | | 30.0 | 50.0 | | | 30.0 | 30.0 | 30.0 |
| | AAc | 9.0 | 6.0 | 6.0 | 2.0 | 10.0 | 15.0 | 15.0 | 9.0 | 9.0 | 2.0 |
| | DVB | 9.0 | 15.0 | 15.0 | 10.0 | | 3.0 | | 9.0 | 9.0 | 10.0 |
| | NaLS | 1.5 | 1.0 | 1.5 | 1.5 | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | | 1.5 |
| | n-ヘプタン | 45.0 | | 5.0 | | 1.0 | 30.0 | 30.0 | | | |
| | i-オクタン | | 60.0 | | | | | 15.0 | | | |
| | n-デカン | | | 10.0 | 75.0 | 40.0 | | | | | 75.0 |
| | トルエン | | | | | | | | 45.0 | | |
| 不揮発分 / % | | 40 | 40 | 43 | 41 | 40 | 41 | 40 | 42 | 40 | 41 |
| pH | | 1.7 | 1.6 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | 1.6 | 1.7 | 1.8 | 1.7 | 1.7 |
| 粘度 / cps | | 40 | 37 | 21 | 30 | 62 | 38 | 35 | 15 | 18 | 10 |
| 偏平面直径 / μ | | 0.5 | 1.0 | 1.1 | 2.0 | 0.3 | 0.65 | 0.6 | | | |
| 粒子厚さ / μ | | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.6 | 0.15 | 0.3 | 0.3 | | | |
| (D/d) | | 2.5 | 2.5 | 1.8 | 3.3 | 2.0 | 2.2 | 2.0 | | | |
| 粒子径 / μ | | | | | | | | | 0.4 | 0.5 | 1.6 |
| 粒子形状 | | 偏平状 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 球状 | 同左 | 同左 |

(略号)

ST : スチレン
MMA : メタクリル酸メチル
AN : アクリロニトリル
BMA : メタクリル酸ノルマルブチル
AAc : アクリル酸
DVB : ジビニルベンゼン
tDM : t-ドデシルメルカプタン
NaLS : ラウリル硫酸ナトリウム

* 混合完結後、n-デカン75部を添加し70℃、2時間攪拌を続行。

応用例1 塗料用としての応用

実施例1～7の凹部を有する偏平状粒子、並びに比較例1～3の球状粒子を有機顔料としてルチル型二酸化チタンの一部に置き換えて塗料配合を行った。尚、その際、塗料用ビヒクルとして樹脂固形分45%のアクリルエマルジョン、アルマテックスE-208を用いた。塗料配合を表-2に示す。

表-2

| | |
|---------------------------|---------|
| 25%タモール731 水溶液 | 12.2部 |
| [ローム&ハース 製] | |
| エチレングリコール | 40.0部 |
| 2-アミノ-2-メチルプロパノール | 3.0部 |
| ノブコDF-122NS | 0.8部 |
| [サンノブコ 製] | |
| ルチル型二酸化チタン | 164.5部 |
| 作製エマルジョン(40%) | 102.8部 |
| アルマテックスE-208 | 676.0部 |
| [三井東圧化学 製] | |
| ブチルセロソルブ/テキサノール | 40.0部 |
| (1/2)混合溶剤 | |
| ヒドロキシエチルセルロース/ブ | 12.4部 |
| ロピレングリコール(1/10)混合液 | |
| PHC (固形分中のピグメント重量%) 40.0% | |
| 塗料粘度 | 70~80KU |

塗料の調整は、水、タモール731、エチレングリコール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、ノブコDF-122NS、ルチル型二酸化チタンを顔料分散機で十分分散した後、実施例又は比較例で作製したエマルジョン及びアルマテックスE-208、ブチルセロソルブ/テキサノール、ヒドロキシエチルセルロース/ブピレングリコールを攪拌下に添加し、ストマー粘度計で70~80KUとなる様に塗料を調整した。

得られた塗料をスレート板に乾燥膜厚が約40μとなる様に塗布し、常温乾燥一週間後に性能評価を行った。以下に各評価方法を示す。

光沢： 須賀試験機製光沢計にて60°の角度にて測定。

隠蔽率： JIS K-5663に準じて測定。
日本テストパネル工業製隠蔽力試験紙を用いてアプリケーションで乾燥膜厚が75μとなる様に塗布し、常温乾燥一週間後45°/0°の反射率の比より計算し

た。

耐水性： 25℃の水に2日間浸漬した後のふくれ、白化など異常の無いものを○と判定。

耐アルカリ性： 水酸化カルシウムで飽和した2%の苛性ソーダ溶液に2日間浸漬した後のふくれ、白化など異常の無いものを○と判定。

耐候性： ウェザーメーターにて500時間照射後のふくれ、白化、光沢低下など異常が無いものを○と判定。

耐洗浄性： JIS K-5663に準じて測定。
2000回以上で塗膜剥離無し ○

1000~2000回で塗膜剥離無し△
密着性： クロスカット剥離にて密着性良好なもの ○
カット部が若干剥離するもの△

評価結果を表-3示す。

応用例2 紙コーティング用としての応用

実施例1～7及び比較例1～4で得られたエマルジョンを紙コーティング用塗工剤の有機顔料、又は有機顔料として用いた場合の性能評価を行った。

配合並びに評価方法を以下に示す。

| | |
|-------------|-------|
| UW-90 BNC 製 | 90部 |
| 顔料又は顔料 | 10部 |
| アロンT-40 | 0.09部 |

〔東亜合成化学工業 製〕

| | |
|------------------|-----|
| MS-4600 [日本食品工業] | 3部 |
| ポリラック755 | 12部 |

〔三井東圧化学 製〕

| | |
|--------|-----|
| 塗工液固形分 | 62% |
|--------|-----|

塗工液の調整は、水に分散剤である固形分40%のアロンT-40を加え、カウレスミキサーにてカオリンクレーUW-90を十分に分散し、これに有機顔料として実施例1～7又は比較例1～4で作製したエマルジョンを添加する。比較の為、無機顔料として固形分62%の二酸化チタンペースト〔大日

精化研製〕、無機顔料として固形分60%の軽質炭酸カルシウムスラリーTP-222HS〔奥多摩工業研製〕を用いた。バインダーとしてはリン酸エステル化澱粉MS-4600、固形分50%のポリラック755を加えて塗工液とした。

上記塗工液をアプリケーションにて乾燥塗布量が約14～15g/m²になる様上質紙に塗布し、乾燥条件が120℃、20秒で乾燥したものをキャレンダーロールにてロール温度60℃、線圧70Kg/cm、速度10m/min.の条件にて二回通して塗工紙を得た、性能評価を行った。

カラー粘度 BM型粘度計にて測定(60rpm, No.4ローター)。

白紙光沢 JIS P-8142に準じて、75°における反射率を測定。

印刷光沢 東洋インキ研製ニューブライト室0.4ccを用いてRI印刷試験機にて印刷。乾燥後JIS P-8142に準じて、75°反射率を測定。

白色度 JIS P-8123に準じて、ハンク－白色度計にて測定。

不透明度 JIS P-8138に準じて測定。

ドライビック RI印刷試験機にて試験。

(10点滴点法)

ウェットビック 同上

評価結果を表-4に示す。

表-3

| 応用例 | エマルジョン粒子 | 二酸化チタン/エマルジョン粒子(W/W) | 光沢 | 隠蔽力(%) | 耐水性 | 耐アルカリ性 | 耐候性 | 耐洗浄性 | 密着性 |
|------|----------|----------------------|----|--------|-----|--------|-----|------|-----|
| 1-1 | 実施例1 | 80/20 | 94 | 95 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 1-2 | 実施例2 | 同上 | 93 | 96 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 1-3 | 実施例3 | 同上 | 92 | 96 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 1-4 | 実施例4 | 同上 | 93 | 95 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 1-5 | 実施例5 | 同上 | 92 | 92 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 1-6 | 実施例6 | 同上 | 92 | 94 | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 1-7 | 実施例7 | 同上 | 92 | 93 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 1-8 | 比較例1 | 同上 | 88 | 91 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 1-9 | 比較例2 | 同上 | 88 | 91 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 1-10 | 比較例3 | 同上 | 86 | 89 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 1-12 | ----- | 100/0 | 87 | 99 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

表-4

| 応用例 | 顔料又は填料 | カラー粘度(cps) | 白紙光沢 | 印刷光沢 | 白色度 | 不透明度 | ドライビック | ウェットビック |
|------|---------|------------|------|------|------|------|--------|---------|
| 2-1 | 実施例1 | 1440 | 80.1 | 94.1 | 80.1 | 95.0 | 8 | 8 |
| 2-2 | 実施例2 | 1560 | 79.8 | 94.0 | 80.3 | 95.1 | 8 | 8 |
| 2-3 | 実施例3 | 1580 | 79.5 | 93.7 | 80.4 | 95.3 | 8 | 8 |
| 2-4 | 実施例4 | 1780 | 79.2 | 93.9 | 80.6 | 95.6 | 8 | 9 |
| 2-5 | 実施例5 | 1470 | 80.8 | 94.4 | 79.9 | 94.5 | 8 | 8 |
| 2-6 | 実施例6 | 1530 | 79.7 | 93.5 | 80.2 | 95.2 | 8 | 8 |
| 2-7 | 実施例7 | 1610 | 80.2 | 94.2 | 80.1 | 95.3 | 8 | 8 |
| 2-8 | 比較例1 | 1310 | 78.5 | 89.8 | 79.4 | 94.2 | 7 | 9 |
| 2-9 | 比較例2 | 1200 | 76.7 | 90.2 | 78.8 | 94.1 | 8 | 8 |
| 2-10 | 比較例3 | 1150 | 75.4 | 89.9 | 79.3 | 93.9 | 8 | 8 |
| 2-12 | 二酸化チタン | 1820 | 71.3 | 88.7 | 81.9 | 97.1 | 8 | 9 |
| 2-13 | 炭酸カルシウム | 1220 | 69.8 | 88.3 | 77.5 | 93.9 | 8 | 9 |

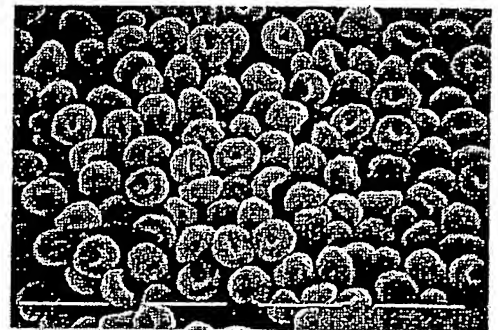
(発明の効果)

本発明の凹部を有する偏平状エマルジョン粒子は、その形態的特徴から、例えば塗料、紙コーティング剤の顔料及び填料に用いた場合、光沢、隠蔽力、白色度、耐水性等に優れる。又、配合時或いは使用時の限定条件も少なく、安定に使用可能である。このような用途では、二酸化チタン、カオリン、クレー、炭酸カルシウムの一部、或いは全部の代替が可能である。その他、軽量化、硬度、耐摩耗性、耐熱性等の改良効果があり、各種配合物の添加剤として用い、紙、金属、アルカリ性素材、プラスチック類、繊維、布類等に使用することができる。

4. 図面の詳細な説明

第1図は、実施例1の方法で得られた凹部を有する偏平状エマルジョン粒子の構造を表す走査型電子顕微鏡写真である。

第 1 図



特許出願人

三井東圧化学株式会社